

Međudnos cinka i kadmija – sinergija ili antagonizam?

Andrijana Rebekić, Zdenko Lončarić

Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Kralja Petra Svačića 1d, 31000 Osijek, Hrvatska (e-mail: arebekic@pfos.hr)

Sažetak

Cink (Zn) je esencijalan mikroelement neophodan svim živim bićima dok je kadmij (Cd) toksičan i nema nikakvu fiziološku ni biološku ulogu u organizmu. Vrlo su sličnih kemijskih osobina te njihovo usvajanje u korijen te akropetalno premještanje mogu biti kontrolirani istim mehanizmima. Rezultati istraživanja međudnosa Zn i Cd prilikom usvajanja, translokacije i akumulacije u zrno su kontradiktorni. Razlog takve kontradiktornosti mogu biti brojni vanjski čimbenici koji utječu na međudnos Zn i Cd u tlu te sortna specifičnost s obzirom na usvajanje Zn i Cd u zrno, koja je utvrđena kod brojnih biljnih vrsta. Iz postojećih populacija pšenice, riže i ječma moguće je izdvojiti genotipove s povoljnim odnosom Zn/Cd u jestivim dijelovima biljke te ih koristiti kao osnovu za biofortifikaciju.

Ključne riječi: cink, kadmij, interakcija, usvajanje, žitarice

Uvod

Cink (Zn) i kadmij (Cd) su elementi vrlo sličnih kemijskih svojstava. Imaju slične ionske strukture, sličan stupanj elektronegativnosti te relativnu gustoću iznad 5 g cm^{-3} , na osnovu koje su uvršteni u skupinu „teških metala“. Oba metala prisutna su u vrlo niskim količinama (mg kg^{-1} , a Cd i manje) u gotovo svim tlima i većini živih organizama te se prema Phippsu (1981.) mogu svrstati u skupinu elemenata u tragovima. Unatoč kemijskoj sličnosti, biološka i fiziološka važnost ovih elemenata je vrlo različita. Zn pripada skupini metala neophodnih za više biljke i sisavce dok je Cd nepotreban i toksičan.

Do sada nije utvrđena niti jedna fiziološka uloga Cd u biljnom tkivu. Prisutnost i akumulacija Cd već i u vrlo niskim koncentracijama, značajno utječu na niz fizioloških i biokemijskih procesa u biljnom tkivu, te se njegova toksičnost u konačnici očitava kroz usporen i oslabljen rast i razvoj te smanjenje prinosa (Wahid i sur., 2009.). Wangstrand i sur. (2007.) navode da je kod ljudi osnovni izvor Cd hrana. Procjenjuje se da oko 80% Cd u prehrani ljudi potječe od žitarica, povrća i krumpira. Osim hrane kod pušača značajan izvor Cd je dim cigareta.

Za razliku od Cd, Zn je esencijalan za brojne enzime u metabolizmu dušika, prijenosu energije i sintezi proteina. Zn je biokemijski i fiziološki involviran u niz procesa u biljci, počevši od usvajanja i transporta vode, preko stabilnosti membrana i transporta iona do biosinteze auksina, RNA, DNA, proteina i metabolizma ugljikohidrata i lipida. Međutim, pri previsokim koncentracijama kao i ostali teški metali i Zn može djelovati toksično, inhibirajući rast stanica i fotosintezu.

Zn je prisutan u gotovo svim stanicama ljudskog organizma, neophodan je za imunološki sustav i neometano odvijanje staničnih funkcija, a njegov nedostatak izaziva poremećaje opadanja kose, zdravstvene probleme na koži, gubitak memorije, slabljenje intelektualnih sposobnosti, slabost i opadanje imuniteta, probleme u razvoju fetusa, neplodnost muškaraca i kongenitalne bolesti. Procjenjuje se da gotovo 60% svjetske populacije ima zdravstvenih poteškoća zbog nedovoljne ishranjenosti mikrohranivima, među kojima je najkritičniji nedostatak željeza, cinka i vitamina A (Copenhagen consensus 2008.) (<http://www.Copenhagenconsensus.com/Default.aspx?ID=953>). Nedostatak Zn u prehrani osobito je izražen u siromašnim i nerazvijenim zemljama gdje su žitarice (riža, pšenica i ječam) osnovni prehrambeni proizvod. Predložena moguća rješenja za povećanje

koncentracije Zn u jestivim dijelovima biljaka (osobito žitarica) su agronomska i genetska biofortifikacija (Bouis, 2003.; Cakmak, 2007.). Agronomska biofortifikacija oslanja se na primjenu mineralnih gnojiva, dok genetska biofortifikacija predstavlja kompleksniji pristup izdvajanja genotipova visoke sposobnosti akumulacije Zn u jestive dijelove. Međuodnos Cd i Zn prilikom usvajanja, translokacije i akumulacije nije u potpunosti razjašnjen, a objavljena istraživanja iznose suprotne rezultate (Liu i sur., 2009.; Chakroun i sur., 2010.). Generalno, biljke usvajaju i translociraju veće količine Zn nego Cd, a granica toksičnosti Zn u biljkama je pri značajno višim koncentracijama nego Cd. U ovom radu prikazan je pregled rezultata dosadašnjih istraživanja s naglaskom na međuodnos Cd i Zn u žitarica prilikom usvajanja, translokacije i akumulacije u zrno.

Cink i kadmij u tlu

Cd i Zn, prisutni su u svim tipovima tala, no količina u kojoj su prisutni može značajno varirati ovisno o tipu tla (Tablica 1). U prirodnim uvjetima Cd se vrlo rijetko javlja sam, najčešće dolazi kao pratnja Zn i Pb (Wahid i sur., 2009.). Prisutnost Cd i Zn u tlu rezultat je trošenja matičnog supstrata tijekom pedogenetskih procesa, što je osnovni razlog prisutnosti metala u tlima koja nisu pod velikim antropogenim utjecajem antropogenih procesa. Page (1987.) navodi da je prosječna zastupljenost Zn u zemljinoj kori gotovo 700 puta viša u odnosu na zastupljenost Cd. Antropogeni procesi, koji uključuju urbanizaciju, industrijalizaciju, promet i poljoprivrednu proizvodnju (Lončarić i sur., 2012.), utječu na kontinuirano unošenje teških metala u ekosustav, što u konačnici rezultira višim koncentracijama teških metala u urbanim i poljoprivrednim tlima u odnosu na matični supstrat.

Na osnovu raspona koncentracija ukupnog Zn u tlima diljem svijeta, Alloway (2008.) navodi da je prosječna koncentracija ukupnog Zn u tlu 55 mg Zn kg^{-1} . Istraživanjem provedenim u osamnaest zemalja svijeta utvrđen je raspon koncentracije ukupnog Zn od $10 - 300 \text{ mg kg}^{-1}$ s prosječnom vrijednošću od 70 mg kg^{-1} (Barak i Helmke, 1993., prema Swaine, 1955.). Koncentracije Zn u tlu značajno variraju u ovisnosti o tipu tla.

Tablica 1. Medijana koncentracije Zn (mg kg^{-1}) u tlima različitih teksturnih sastava (Alloway, 2008.)

	Pjeskovito tlo	Lesivirano tlo	Ilovača	Glinovito tlo (30-50%)*	(>50%)*
Engleska i Wales	35	65	106		
Francuska	17		63	98	132
Poljska ¹	37	60	75		
Njemačka	27,3	59,2		76,4	

¹ za Poljsku su prikazane srednje vrijednosti koncentracije Zn u tlu.

* udio čestica gline

Istraživanjem provedenim u 25 zemalja na ukupno 190 uzoraka utvrđeno da 49% ispitanih uzoraka tla ima nisku koncentraciju Zn (Guerinot i Eide, 1999.). Prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Narodne novine 32/2010) (na temelju Zakona o poljoprivrednom zemljištu "Narodne novine", br. 152/08) kao onečišćujuće tvari i potencijalno toksični elementi navode se teški metali među kojima su Cd i Zn (Tablica 2.).

Tablica 2. Maksimalno dopuštene količine Cd i Zn u poljoprivrednim tlima Republike Hrvatske.

Vrsta tla	Cd (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
Pjeskovito tlo	0,0 – 0,5	0 – 60
Praškasto-ilovasto tlo	0,5 – 1,0	60 – 150
Glinovito tlo	1,0 - 2,0	150 - 200

Lončarić i sur. (2013.) navode da tla na području istočne Slavonije (Osječko-baranjska i Vukovarsko-srijemska županija) imaju koncentracije Cd i Zn u dozvoljenim granicama. Na osnovu podataka iz literature Kabata-Pendias i Pendias (2001.) navode da su koncentracije pristupačnog Zn u tlu u rasponu od 4-270 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb), što je vrlo malo u odnosu na prosječnu ukupnu koncentraciju koja se kreće od 50-80 mg kg^{-1} (ppm). Vrijednosti ukupnog (ekstrahiranog zlatotopkom, AR) i raspoloživog (ekstrahiranog s EDTA) Zn i Cd u tlima Republike Hrvatske (istočna Slavonija) prikazane su u Tablici 3.

Tablica 3. Vrijednosti ukupnog i raspoloživog Zn i Cd u tlima Republike Hrvatske¹

Izvor:	pH _{H2O}	Ukupni	Raspoloživi	Ukupni	Raspoloživi
		Zn _{AR}	Zn _{EDTA}	Cd _{AR}	Cd _{EDTA}
		mg kg ⁻¹			
Eđed (2011.)	5,0	84,5	8,2	0,38	0,125
	6,2	54,1	3,5	0,19	0,076
Lončarić (2010.)		70,0	2,4	0,4	0,07
Ravlić (2010.)	5,18	62,2	0,84	0,25	0,064
Karalić (2012.)	5,83	51,38	2,31	0,227	0,082

¹prikazane su vrijednosti Zn i Cd na nekontaminiranim tlima

Na tlima istočne Slavonije (Tablica 3.) odnos ukupnog Zn u odnosu na ukupni Cd kreće u rasponu od 200-300 (246±29), dok je odnos bioraspoloživog Zn i Cd znatno niži 10-70 (38±23). Varijabilnost odnosa ukupnog Zn/Cd značajno je niža (CV=12%) u odnosu na varijabilnost odnosa bioraspoloživog Zn/Cd (CV=59%). U tlima kontinentalnog dijela Hrvatske od ukupnog Zn u tlu približno 3,5% je bioraspoloživog Zn dok bioraspoloživog Cd ima oko 18% u odnosu na ukupni Cd tlu (Lončarić i sur., 2013.). Navedene su prosječne vrijednosti udjela bioraspoloživih frakcija Zn i Cd u ukupnoj količini u tlu te stoga treba uzeti u obzir da se udio bioraspoloživog Zn i Cd može kretati u širokom rasponu ovisno o kemijskim i biološkim karakteristikama ispitivanih tala. Nan i sur. (2000.) su utvrdili statistički značajnu vezu pozitivnog smjera između sadržaja ukupnog Zn i Cd u tlu. Navedeni autori naglašavaju da je taj rezultat u skladu s poznatom činjenicom da se primjenom Zn povećava usvajanje Cd i sadržaj Cd u biljkama. Odnos raspoloživog Zn i Cd u tlu je pod velikim utjecajem njihovih ukupnih koncentracija i reakcije tla što utječe na međuodnos Cd i Zn.

Usvajanje cinka i kadmija

Tlo je osnovni izvor Cd i Zn za biljke. Čimbenici koji najviše utječu na pristupačnost Cd i Zn biljkama su: koncentracija Cd i Zn u tlu i oblik u kojem se nalaze, pH tla, sadržaj organske tvari, gline i kalcijevog-karbonata, mikrobiološka aktivnost u rizosferi, vlažnost tla, temperatura tla, koncentracija ostalih elemenata, osobito fosfora te klimatske prilike. Korijen pomaže biljci pri usvajanju kationa izlučivanjem spojeva niske molekularne mase, koji funkcioniraju kao kelatori metala u tlu. Ovisno o biljnoj vrsti to su najčešće organske kiseline, koje otapaju nepristupačne oblike hraniva u tlu i fitosiderofore koje utječu na pojačan rad mikroflora i brži prelazak metala u pristupačni oblik. Porast koncentracije Cd u tlu može utjecati na snižavanje pristupačnosti pojedinih metala iz tla kao i na smanjenje brojnosti populacija mikroorganizama tla (Tudoreanu i Phillips, 2004.). Takvim djelovanjem Cd može utjecati na snižavanje usvajanja Zn u korijen, što nije primjer direktne kompeticije Cd i Zn, već je sniženo usvajanje Zn posljedica stvaranja nepovoljnih uvjeta za usvajanje Zn. Dobro je poznato da se željezo (Fe) u biljaka iz porodice *Poaceae* usvaja u korijen pomoću fitosiderofora a Wíren i sur. (1996.) su utvrdili da se i Zn osim u obliku Zn²⁺ usvaja

u korijen kukuruza kao Zn-fitosiderofora. Osnovni pokretač za usvajanje kationa u stanice korijena je visoki negativni membranski potencijal, a usvajanje metala u korijen i njihov transport do Kasparijevog pojasa endoderme je pasivan proces. U usvajanju Zn kod žitarica značajnu ulogu imaju ZIP proteini (Rengel i Graham, 1995.; Guerinot i Eide, 1999.; Ramesh i sur., 2003.). Membranski proteini IRT1 iz obitelji ZIP proteina osim usvajanju Fe, značajno doprinose usvajanju Zn i Cd (Eide i sur., 1996.). Dosadašnja istraživanja pokazuju da transporteri Fe i Zn mogu sudjelovati i u usvajanju i transportu različitih dvovalentnih kationa (prema tome i Cd^{2+}), ali da je svaki transporter specifično kontroliran jednim određenim metalom (Grotz i Guerinot, 2006.). S obzirom da je Cd neesencijalan toksičan element smatralo se da je to razlog zbog kojeg biljke nemaju razvijen specifičan sustav za njegovo usvajanje. Pretpostavljalo se, a i potvrđeno je brojnim istraživanjima (Eide i sur., 1996, Grotz i Guerinot, 2006., Palmgren, 2000.) da se Cd, kao i ostali toksični kationi, usvaja zajedno s esencijalnim elementima, a zbog kemijske sličnosti s Zn, pretpostavlja se da se usvajaju u biljku istim mehanizmima (Hart i sur., 1998., Chen i sur., 2008., Liu i sur., 2003.). Osim zajedničkih mehanizama usvajanja s drugim kationima, utvrđeno je postojanje transportera specifičnih za Cd. Ma (2013.) je utvrdio postojanje transportera specifičnih za unos Cd u korijen riže. On objašnjava da je najzaslužniji za ulazak u korijen transporter OsNramp 5, za sekvestraciju Cd u vakuolama korijena zadužen je OsHMA3, a OsHMA2 je zadužen za translokaciju Cd iz korijen u izdanak. Isti autor utvrdio je značajno snižavanje koncentracije Cd u zrnu riže deaktivacijom OsNramp i OsHMA3 transportera.

Vezanje metala s fitokelatima u citosolu korijena, kompartmentalizacija u vakuolama i izlučivanje iz korijena značajni su mehanizmi zaštite biljaka od toksičnih učinaka teških metala. U slučajevima povišene koncentracije Zn u korijenu, on će se najčešće pohraniti u vakuolama, za koje se pretpostavlja da su najvažnije mjesta sekvestracije u stanicama korijena. Tri vrste fitokelata (PC) su utvrđene kod ječma no samo jedna od njih (PC₃) stvara komplekse s Cd. Utvrđeno je da genotipovi otporniji na toksičnost Cd imaju značajno više PC₃ u odnosu na osjetljive genotipove (Palmgren i sur., 2008.). Aktivacijom specifičnih fitokelata mogla bi se povećati tolerantnost biljke na određeni metal bez utjecaja na usvajanje nekog drugog metala.

Koeficijentom usvajanja (PUF – plant uptake factor) opisuje se unos metala iz tla u biljku. PUF predstavlja odnos koncentracije elementa u biljnom tkivu i tlu (Zhang i sur., 2010.). Prema CDFA (2002.) prosječna vrijednost koeficijenta usvajanja Cd u korijenu je 0,308 (0,005 – 5,7). Edeed (2011.) je utvrdila koeficijente usvajanja Cd u korijen od 0,42, 0,88 i 0,56 te koeficijente usvajanja Zn od 2,62, 2,66 i 2,66 na tlu kontaminiranom s 0, 2 i 5 mg Cd kg⁻¹. Dobiveni rezultati ukazuju na to da između usvajanja Cd i Zn u korijen nije bilo interakcije. Usvajanje Zn u korijen bilo je na istoj razini neovisno o primijenjenoj razini kontaminacije Cd. Slične rezultate dobili su Cheng i sur., (2006.) i Chen i sur. (2007.) dok su Köleli i sur. (2004.) i Wu i sur. (2007.) utvrdili kompetitivni odnos između Zn i Cd prilikom usvajanja u korijen.

Translokacija i akumulacija Zn i Cd u zrno žitarica

Tijekom razvoja zrno se puni mineralima koji mogu biti usvojeni direktno iz tla ili remobilizirani iz listova. Od ulaska u korijen do akumulacije u zrno minerali moraju proći dug put.

Nakon ulaska u korijen, metali difuzijom prelaze u ksilem parenhimskih stanica odakle aktivnim transportom izlaze iz simplasta i ulaze u „mrtvi“ ksilem. Cd i Zn se u ksilemu vežu s ligandima, najčešće su to organske kiseline i fitosiderofore. Kao mogući ligandi Cd spominju se i asparagin i fitokelati. Biljke hiperakumulatori metala imaju visoku ekspresija seta gena (AtHMA4) vezanih uz to svojstvo dok u srodnih vrsta koje nisu hiperakumulatori visoka ekspresija istih gena nije utvrđena. Navedena skupina gena u biljaka hiperakumulatora

ima sposobnost reguliranja transporta i Zn i Cd. U prirodnim populacijama biljaka hiperakumulatora, vrlo je malo hiperakumulatora Cd što upućuje na to da većina populacija hiperakumulatora ima (za sada još nepoznat) mehanizam pomoću kojega razlikuje Cd i Zn. Pretpostavlja se da bi to mogla biti restrikcija ulaska Cd u žilni sustav korijena (Courbot i sur., 2007.).

Cd i Zn različito su distribuirani unutar biljke, najviše koncentracije Zn nalazimo u zrnu, a Cd u korijenu (Liu i sur., 2009. , Nan i sur., 2002.).

Stopa translokacije metala iz korijena u nadzemne dijelove najviše ovisi o učinkovitosti punjenja ksilema no značajnu ulogu u tom procesu imaju i (i) stupanj pristupačnosti i mobilizacije metala sekvestriranih u korijenu, (ii) učinkovitost radijalnog gibanja iz simplasta i prolazak kroz endodermis te (iii) učinkovitost kretanja metala ksilemom (Palmgren i sur., 2008.).

Za ulazak metala u list, pokreće se aktivni prijenos iz ksilema u stanice žilnog tkiva iz kojih se metali simplastom kreću do svog odredišta u listu. Listovi žitarica često se upotrebljavaju kao hrana za životinje te je zbog toga važna koncentracija Cd i Zn u listu. List zastavičar pšenice i ječma osnovni je izvor produkata fotosinteze za zrno tijekom sazrijevanja. Koncentracija Cd u listu zastavičaru u značajnoj je pozitivnoj vezi s koncentracijom Cd u zrnu ozime pšenice (Eđed, 2011.), pa se pretpostavlja da je jedan od mogućih puteva Cd iz lista u zrno, transport floemom s produktima fotosinteze. Općenito vrlo malo se zna o mehanizmima ulaska metala u floem te naknadnom prelasku iz floema u pojedine dijelove zrna. S obzirom na različitu anatomsku građu pšenice i riže, Stomph i sur. (2009.) navode da se ove dvije vrste značajno razlikuju po putevima usvajanja Zn u zrno. Oni navode da se kod pšenice većina Zn translocira iz lista zastavičara u zrno tijekom razvoja zrna, dok kod riže najznačajniju ulogu u akumulaciji Zn u zrno ima usvajanje Zn iz tla nakon cvatnje. U slučajevima kada je niska dostupnost Zn iz tla, tada se on u zrno riže translocira iz korijena i stabljike.

Ispitujući odnos koncentracija Cd i Zn u zrnu i vegetativnom dijelu biljke lana, Grant i sur. (2000.) su utvrdili da je odnos Cd u zrnu i vegetativnom dijelu niži nego odnos Zn, što ukazuje na to da se više Zn translocira iz vegetativnog dijela u zrno u odnosu na Cd. Odnos Cd i Zn u vegetativnom tkivu bio je viši nego njihov odnos u zrnu, što opet ukazuje na veći prijenos Zn iz vegetativnog dijela u zrno. Isti autori su utvrdili da su razlike u odnosu Cd i Zn u zrnu posljedica promjene koncentracije Cd, koja je bila puno varijabilnija nego koncentracija Zn, i u zrnu i u tkivu. Velike razlike u koncentraciji i odnosu Cd u zrnu i vegetativnom dijelu, u odnosu na Zn, ukazuju na to da je usvajanje ova dva metala regulirano različitim mehanizmima. Slični rezultati odnosa Cd i Zn utvrđeni su i za ozimu pšenicu (Eđed, 2011.). U istom istraživanju utvrđeno je da odnos Zn/Cd opada od korijena prema vrhu biljke. Najviši odnos Zn/Cd utvrđen je u korijenu, a najniži u zrnu na Cd nekontaminiranom tlu ali i na tlima kontaminiranim s 2 i 5 mg Cd kg⁻¹ tla. Prema tome, koncentracija Cd opada od korijena prema vrhu biljke neovisno o stupnju kontaminiranosti tla Cd. Većina usvojenog Cd zadržava se u korijenu za razliku od Zn. Zn je vrlo pokretan u biljci te se relativno lako usvaja u zrno. Pretpostavlja se da je razlog lakšeg usvajanja Zn u zrno u odnosu na Cd različit promjer (Cd²⁺ = 0,097 nm; Zn²⁺ = 0,074 nm) (Čoga i sur., 2001.).

Biofortifikacija pšenice i riže

Pšenica i riža su osnovne namirnice za veliki dio svjetske populacije. U siromašnim zemljama i zemljama u razvoju najznačajniji su izvor Zn i drugih mikroelemenata u prehrani ljudi. Pšenica i riža uzgojene na tlima siromašnima Zn i bez primjene odgovarajućih agrotehničkih mjera daju zrno siromašno Zn. Prosječne koncentracije Zn u zrnu pšenice, riže i ječma prikazane su u Tablici 4, niže su od ciljnih 40 – 60 mg kg⁻¹ koje se želi postići

biofortifikacijom (Gao i sur., 2011.). Agronomska biofortifikacija jedna je od mogućih načina postizanja željene koncentracije Zn u zrnu. Utvrđeno je da se dodavanjem Zn u tlo povećava njegova akumulacija u zrno i smanjuje akumulacija Cd (Nan i sur., 2000.). Folijarna primjena Zn također daje obećavajuće rezultate. Lončarić i sur. (2013.) utvrdili su da folijarna primjena Zn u obliku sulfata ili EDTA značajno utječe na povećanje koncentracije Zn u zrnu pšenice.

Biljne vrste se značajno razlikuju s obzirom na usvajanje i akumulaciju Cd i Zn u različitim dijelovima biljke, isto tako različiti genotipovi iste vrste mogu biti jako različiti s obzirom na usvajanje i akumulaciju Cd i Zn (Bingham, 1979., McDonald i sur., 2008., White i Broadley, 2009.). Diploidne i divlje tetraploidne pšenice imaju puno širi raspon variranja koncentracija Zn u zrnu u odnosu na kultivirane tetraploidne i heksaploidne pšenice te se mogu koristiti kao izvor genetske varijabilnosti za oplemenjivanje pšenice s ciljem povećanja koncentracije Zn u zrnu (Cakmak i sur., 2000.). Utvrđeno je da genotipovi pšenice s niskom akumulacijom Cd u zrno imaju sličan pedigree, što ukazuje na mogućnost oplemenjivanja u cilju snižavanja koncentracije Cd u zrnu. 2004. godine je priznata prva komercijalna sorta durum pšenice „Springfield“, za koju je karakteristična niska akumulacija Cd u zrno (Clarke i sur., 2005.). Kod riže je identificiran gen (OsHMA3) koji je odgovoran za nisku akumulaciju Cd u zrno (Ueno i sur., 2010.). Akumulacija Cd i Zn u zrno ovisi o brojnim čimbenicima te rezultat korelacijske analize koncentracije Cd i Zn u zrnu, najčešće nije statistički značajan (Tablica 4). Edeđ (2011.) u setu od 52 sorte ozime pšenice nije utvrdila značajnu korelaciju između koncentracije Cd i Zn u zrnu. Podjela ispitivanih sorata u skupine s obzirom na koncentraciju Cd i Zn u zrnu rezultirala je skupinama različitih međuodnosa Cd i Zn s tim da se izdvajaju dvije potpuno različite skupine – skupina u kojoj je utvrđena statistički značajna negativna korelacija i skupina u kojoj je utvrđena statistički značajna pozitivna korelacija između koncentracije Cd i Zn u zrnu. S obzirom na utvrđenu veliku varijabilnost koncentracija Cd i Zn te različite međuodnose Cd i Zn u zrnu različitih vrsta i genotipova, moguće je izdvojiti genetski materijal koji bi mogao poslužiti kao polazište za oplemenjivanje s ciljem povećanja koncentracije Zn te sniženja Cd u zrnu.

Zaključak

Do sada je proveden velik broj istraživanja koja se bave problematikom odnosa Zn i Cd u tlu, njihovog usvajanja u korijen te naknadnog prijenosa u nadzemni dio biljke i, konačno, akumulacijom u zrno pšenice, riže i ječma. Gledajući globalno, u Svijetu je velika zastupljenost tala siromašnih Zn te se njihova geopozicija poklapa sa regijama u kojima je velik broj siromašnih kojima su žitarice osnovna namirnica.

Tablica 4. Koncentracije Zn i Cd u različitim dijelovima pšenice, ječma i riže¹

Kultura	Dio biljke	Medij	Koncentracija Zn (mg kg ⁻¹)		Koncentracija Cd (mg kg ⁻¹)		Odnos Cd i Zn	Izvor
			Raspon	Prosjeak	Raspon	Prosjeak		
Ječam	Zrno	Tlo	10,2-23,5		0-1,21	0,16	n.s.	Chen i sur., 2007.
Pšenica	Zrno	Tlo	20,2-29,3	23,8	0,05-0,72	0,28	- ²	Škrbić i Čupić, 2005.
Pšenica	Zrno	Tlo	14-72	27,0	0,007-0,23	0,044	- ²	Kirchman i sur., 2009.
Ječam	Korijen	Hranjiva otopina	14,8-18,7	16,6	0,040-0,064	0,054	r ² =0,52**	Wu i Zhang, 2002.
	Izdanak	Hranjiva otopina	13,2-18,2	16,1	0,013-0,019	0,017	r ² =0,67**	
Riža	Zrno	Tlo	10,2-30,0	19,2	0,004-0,057	0,022	R ² =0,88**	Jing i sur., 2008.
Durum pšenica	Zrno	Tlo	21-48	32,8	0,02-0,38	0,15	Slaba veza	Clarke i sur., 2001.
Durum pšenica	Zrno	Tlo		26,0		0,005		Ozkutlu i sur., 2007.
Pšenica	Zrno	Tlo	17,1-70,4	38,0	0,01-1,19	0,23	n.s.	Nan i sur., 2000.
Pšenica	Zrno	Tlo	20-41,6		0,01-0,045		n.s.	Gao i sur., 2011.
Durum pšenica	Zrno	Tlo			0,062-0,144		n.s.	Gao i sur., 2011.
Durum pšenica	Zrno	Tlo	23,0-42,3		0,067-1,50		n.s.	
Pšenica	Zrno	Tlo	24,6-47,1	34,3	0,01-0,114	0,05	n.s.	Edeđ, 2011.
	Zastavičar	Tlo	13,2-28,2	20,2	0,06-0,43	0,23	n.s.	
	Korijen	Tlo	20,1-36,8	27,2	0,30-0,80	0,43	n.s.	
Riža	Korijen	Tlo					0,75**	Liu i sur., 2003.

¹prikazane su koncentracije Zn i Cd ostvarene na nekontaminiranim tlima

²nisu prikazani rezultati korelacijske analize

n.s. nije utvrđena statistički značajna korelacija, ** statistički značajna korelacija

Kako bi se siromašnom stanovništvu osigurale dovoljne količine Zn u svakodnevnoj prehrani, potrebno je navedene žitarice obogatiti Zn. Većina istraživanja provedenih s ciljem razjašnjavanja odnosa Zn i Cd u tlu, provedena je na tlima namjerno kontaminiranim visokim koncentracijama Cd i/ili Zn pri čemu su stvoreni uvjeti neprirodnog odnosa Zn i Cd, što je mogući razlog vrlo velikih razlika i potpuno suprotnih rezultata odnosa Cd i Zn. S obzirom na niz čimbenika koji utječu na usvajanje Cd i Zn, od njihove koncentracije i oblika u tlu, pH vrijednosti tla, teksturnog sastava tla, mikrobiološke aktivnosti i aktivnosti samoga korijena biljke, teško je izvući jedinstveni zaključak. Potvrđeno je da osim zajedničkih mehanizama usvajanja Cd i Zn postoje i transporteri specifični za Cd i transporteri specifični za Zn.

Neosporno je da se biljne vrste i različiti genotipovi iste vrste značajno razlikuju u usvajanju i akumulaciji Zn i Cd i njihovom međudnosu u zrnu.

Iako se već puno toga zna o međudnosu Zn/Cd, točni mehanizmi usvajanja i translokacije još uvijek nisu u potpunosti razjašnjeni. No znanje koje trenutno posjedujemo o njihovom međudnosu dovoljno je za izbor genotipova (pšenice, riže i ječma) s poželjnim odnosom Zn/Cd u zrnu, koje mogu biti osnova za biofortifikaciju žitarica Zn. S obzirom na navedeno, odgovor na pitanje je li odnos Zn/Cd sinergističan ili antagonističan glasi: i jedno i drugo. Međudnos Zn i Cd može biti sinergističan ili antagonističan, a pravac međudnosa vjerojatno je interakcija genotipa i koncentracije raspoloživih Zn i Cd.

Literatura

- Alloway, B.J. (2008.): Zinc in Soils and Crop Nutrition. Second Edition, published by IZA and IFA, Brussels, Belgium and Paris, France.
- Barak P, Helmke PA (1993) The Chemistry of Zinc. U: Robson AD (ur.): Zinc in soils and plants. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 1-8
- Bouis HE (2003) Micronutrient fortification of through plant breeding: can it improve nutrition in man at low cost? Proceedings of Nutrition Society 62: 403-411.
- Cakmak I, Ozkan H, Braun HJ, Welch RM, Römheld V (2000) Zinc and iron concentrations in seeds of wild, primitive and modern wheats. Food and Nutrition Bulletin 21:(4) 401-403.
- Cakmak, I. (2007) Enrichment of cereals grains with zinc: Agronomic and genetic biofortification. Plant and Soil 302 (1-2): 1-17.
- CDFR (2002) Supplement to the development of risk-based concentrations for arsenic, cadmium, and lead in inorganic fertilizers. MWH, Sacramento, California.
- Chakroun HK, Souissi F, Bouchardon JL, Souissi R, Moutte J, Faure O, Remon E, Abdeljaoued S (2010) Transfer and accumulation of lead, zinc, cadmium and copper in plants growing in abandoned mining-district area. African Journal of Environmental Science and Technology 4: (10) 651-659.
- Chen F, Dong J, Wang F, Wu F, Zhang G, Li G, Chen Z, Chen J, Wei K (2007) Identification of barley genotypes with low grain Cd accumulation and its interaction with four microelements. Chemosphere 67: 2082-2088.
- Chen W, Li L, Chang AC, Wu L, Kwon S, Bottoms R (2008) Modeling uptake kinetics of cadmium by field-grown lettuce. Environmental pollution 152: 147-152.
- Clarke JM, McCaig TN, DePauw RM, Knox RE, Clarke FR, Fernandez MR, Ames NP (2005) Strongfield durum wheat. Canadian Journal of Plant Science 85: 651-65
- Courbot M, Willems G, Motte P, Arvidsson S, Roosens N, Saumitou-Laprade P, Verbruggen N (2007) A major quantitative trait locus for cadmium tolerance in Arabidopsis halleri colocalizes with HMA4, a gene encoding a heavy metal ATPase. Plant Physiology 144 (2): 1052-65.
- Čoga L, Bensa A, Herak Ćustić M, Poljak M, Gunjača J (2001) Utjecaj kadmija i cinka na koncentraciju kadmija u kukuruзу i pšenici. IX. Kongres Hrvatskog tloznanstvenog društva s

- međunarodnim sudjelovanjem. Racz, Zoltan (ur.), Zagreb: Hrvatsko tloznanstveno društvo: 77-78.
- Eded A. (2011.). Sortna specifičnost akumulacije kadmija, cinka i željeza u zrnu ozime pšenice (*Triticum aestivum* L.). Doktorska disertacija. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
- Eide D, Broderius M, Fett J, Guerinot ML (1996) A novel iron-regulated metal transporter from plants identified by functional expression in yeast. *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA.* 93: 5624-5628.
- Gao X, Mohr RM, McLaren DL, Grant CA (2011) Grain cadmium and zinc concentration in wheat as affected by genotypic variation and potassium chloride fertilization. *Field Crops Research* 122 (2): 95-103.
- Grant CA., Dribneki JCP., Bailey DL (2000) Cadmium and zinc concentrations and ratios in seed and tissue of solin (cv Linola tm947) and flax (cvc McGregor and Vimy) as affected by nitrogen and phosphorus fertiliser and Provide (Penicillium bilaji). *J. Sci. Food Agriculture* 80:1735-1743.
- Grotz N, Guerinot ML (2002) Limiting nutrients: an old problem with new solutions? *Current Opinion in Plant Biology* 5:158–163.
- Guerinot ML., Eide D (1999) Zeroing in on zinc uptake in yeast and plants. *Current Opinion in Plant Biology* 2: 244-249.
- Kabata-Pendias A, Pendias H (2001) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Karalić K., Lončarić Z., Popović B., Zebec V., Kerovec D. (2012) Liming effect on soil heavy metals availability. *Poljoprivreda* 19 (1) 59-64.
- Köleli N, Eker S, Cakmak I (2004) Effect of zinc fertilization on cadmium toxicity in durum and bread wheat grown in zinc-deficient soil. *Environmental Pollution* 131: 453-459.
- Liu JG, Liang JS, Li KQ, Zhang ZJ, Yu BY, Lu XL, Yang JC, Zhu QS (2003) Correlation between cadmium and mineral nutrients in absorption and accumulation in various genotypes of rice under cadmium stress. *Chemosphere* 52: 1467-1473.
- Liu WX., Liu JV., Wu MZ., Li Y., Zhao Y., Li SR. (2009) Accumulation and translocation of toxic heavy metals in winter wheat (*Triticum aestivum* L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 82: 343-347.
- Lončarić Z., Kadar I., Jurković Z., Kovačević V., Popović B. Karalić K. (2012) Teški metali od polja do stola. Zbornik radova 47. hrvatskog i 7. međunarodnog simpozija agornoma, Pospišil M. (ur.). Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, B.EN.A., EurAgEng, ISFAE, ISTRO. Opatija, Hrvatska. 14-23.
- Lončarić Z., Ivezić V. (2013.) Značaj i porijeklo teških metala u tlima. 43-59. U: Plodnost i opterećenost tala u pograničnome području. Lončarić Z. (ur.), 43-59. Osijek, Hrvatska: Poljoprivredni fakultet Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku.
- Ma JF. (2013.) Transporters involved in Cd accumulation in rice. *Proceedings of 4th Annual Conference Cost Action FA 0905 Mineral Improved Crop Production for Healthy Food and Feed.* Norwegian University of Life Sciences, UMB.
- Ministarstvo zdravstva (1994) Pravilnik o količinama pesticida, toksina, mikotoksina, metala i histamina i sličnih tvari koje se mogu nalaziti u namirnicama, te o drugim uvjetima u pogledu zdravstvene ispravnosti namirnica i predmeta opće uporabe. *Narodne novine* 46/1994.
- Nan Z., Zhao C., Li J., Chen F., Sun W. (2000) Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in springwheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 205–213.
- Phipps D.A., Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: effects of trace metals on plant function*, vol. I. London and New Jersey: Applied Sci Publ; 1981. p. 1–54.

- Ramesh SA, Shin R, Eide DJ, Schachtman DP (2003) Differential metal selectivity and gene expression of two zinc transporters from rice. *Plant Physiology* 133: 126–134.
- Ravlić M. (2010) Utjecaj kalcizacije i gnojidbe fosforom na koncentraciju Zn i Cd u listu i zrnu pšenice. Diplomski rad. Poljoprivredni fakultet u Osijeku. Osijek.
- Rengel Z, Graham RD (1995) Wheat genotypes differ in zinc efficiency when grown in the chelate-buffered nutrient solution. I. Growth. *Plant and Soil* 176: 307-316.
- Stomph Tj., Jiang W., Struik PC. (2009) Zinc biofortification of cereals: rice differs from wheat and barley. *Trends in Plant Science* 14 (3): 123-124.
- von Wirén N, Marschner H, Römheld V (1996) Roots of iron-efficient maize also absorb phytosiderophore-chelated zinc. *Plant Physiology* 111:1119-1125.
- Ueno D., Yamaji M., Kono I., Huang CF., Ando T., Yano M., Ma JF. (2010) Gene limiting cadmium accumulation in rice. *PNAS* 107 (38): 16500–16505.
- Wahid A., Arshad M., Farooq M. (2009) Cadmium phytotoxicity: responses, mechanisms and mitigation strategies: A review. U Lichtfouse E, urednik. *Sustainable Agriculture Reviews* 1: 371-403.
- Wangstrand H., Eriksson J., Oborn I. (2007) Cadmium concentration in winter wheat as affected by nitrogen fertilization. *European Journal of Agronomy* 26: (3) 209-214.
- White PJ, Broadley MR (2009) Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets – iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytologist* 182(1): 49-84.
- Wu F, Zhang G, Dominy P, Wu Hongxia, Bachir Dango ML (2007) Differences in yield components and kernel Cd accumulation in response to Cd toxicity in four barley genotypes. *Chemosphere* 70: 83-92
- Zhang H, Luo Y, Song J, Zhang H, Xia J, Zhao Q (2010) Predicting As, Cd and Pb uptake by rice and vegetables using field data from China. *Journal of Environmental Sciences* 23(1): 70-78.

Ostali izvori:

<http://www.copenhagenconsensus.com/Default.aspx?ID=953> 14.11.2010.

Zinc-cadmium interaction – synergy or antagonism?

Abstract

Zinc (Zn) is microelement essential to all living beings while cadmium (Cd) is toxic and has no physiological or biological role in plants, animals or humans. Since Zn and Cd have very similar chemical properties, root uptake and acropetal transposition could be controlled by the same mechanisms. Contradictory results on interrelationship of Cd and Zn in root uptake, translocation and accumulation in the grain are published. The reason for such contradiction could be caused by many external factors and genotype specificity for Zn and Cd accumulation in grain, which is found in many plant species. Existing populations of wheat, rice and barley, offering genotypes with favorable ratio of Zn/Cd in the edible parts of plants and they could be used as genetic basis for biofortification.

Key words: zinc, cadmium, interaction, uptake, cereals